

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-298345

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 12/22

C08F 20/22

C08F 20/50

C08L 25/18

C08L 33/16

C08L 33/22

G03F 7/033

H01L 21/027

(21)Application number : 11-106856

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.04.1999

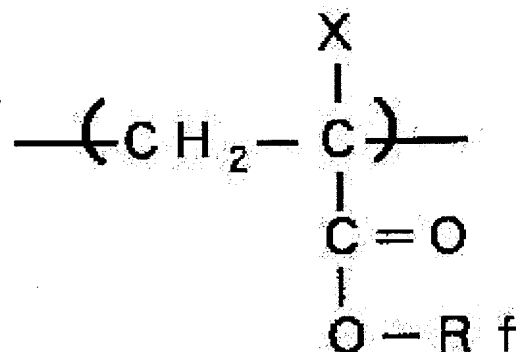
(72)Inventor : TAMURA KAZUTAKA  
OBAYASHI GENTARO

## (54) POSITIVE RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the positive radiation-sensitive composition having a resolution capable of forming a subquarter micron pattern composition and high in sensitivity.

SOLUTION: This positive radiation-sensitive composition contains a polymer having structural units each to be decomposed by action of an acid and to be solubilized in an alkali and structural units each represented by the formula and an acid generator by infrared with radiation. In the formula, X is a halogen atom or a cyano group, and Rf is an F-containing 1-20 C organic group.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-298345  
(P2000-298345A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 12/22		C 0 8 F 12/22	4 J 0 0 2
20/22		20/22	4 J 1 0 0
20/50		20/50	
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-106856

(22) 出願日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田村 一貴

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 大林 元太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

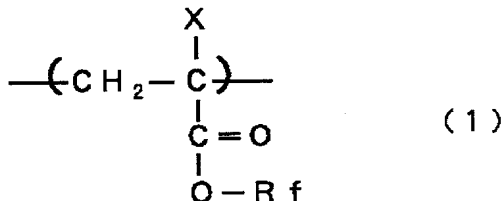
(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】サブウォーターミクロンのパターン加工が可能な解像度を持ち、高感度なポジ型感放射線性組成物を得る。

【解決手段】酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有する構造単位、および下記一般式(1)で示される構造単位を含む重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【化1】

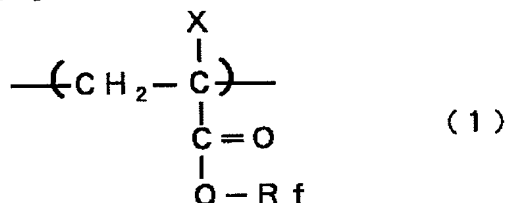


(ここでXはハロゲン元素またはシアノ基、Rfはフッ素を含有する炭素数1から20の有機基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有する構造単位、および下記一般式(1)で示される構造単位を含む重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

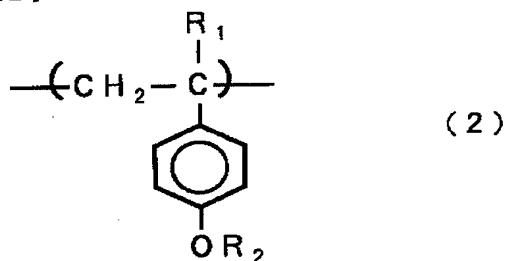
## 【化1】



(ここでXはハロゲン元素またはシアノ基、Rfはフッ素を含有する炭素数1から20の有機基を表す。)

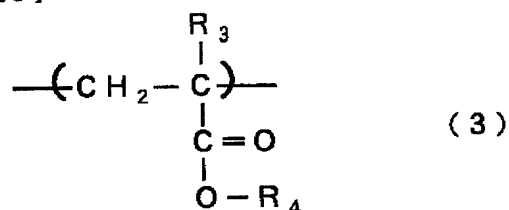
【請求項2】酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有する構造単位が、下記一般式(2)および/または(3)で表されることを特徴とする請求項1記載のポジ型感放射線性組成物。

## 【化2】



(ここでR<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン元素、シアノ基を表し、R<sub>2</sub>は酸の作用によって脱離する基を表す。)

## 【化3】



(ここでR<sub>3</sub>は炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン元素、シアノ基を表し、R<sub>4</sub>は酸の作用によって脱離する基を表す。)

【請求項3】照射する放射線が電子線、またはX線である請求項1または2記載のポジ型感放射線性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体集積回路、リソグラフィー用マスクなどの製造に用いられるポジ型感放射線性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体回路、リソグラフィー用マ

スクの製造などの分野では、集積度の向上に伴って、パターンの微細化が進んでいる。これを実現するためにレジスト材料としてさらに高解像度のものが要求されるようになってきており、0.25μm以下のサブクォーターミクロンのパターンが高感度で加工できることが必要となってきた。さらに、従来のような比較的長波長の光源を用いるリソグラフィーでは、このような微細な加工を行うことは困難であり、より波長の短い遠紫外線、X線や電子線を用いたリソグラフィーが検討されており、このような光源に対応したレジストが求められている。

【0003】従来、このような光源に対応したレジストとしては特公昭57-969号公報、特開平2-4257号公報に記載されているようなアクリル系ポリマーを用いたものが知られおり、露光によって、ポリマーの主鎖が切断され、分子量が低下することによって現像液に対する溶解速度が変化する機構を利用したレジストである。

【0004】また、近年、高感度、高解像度の特性を持つ公知のレジスト材料として、化学増幅型のレジストが盛んに検討されている。化学増幅型のレジストは光酸発生剤の作用によって露光部に酸が発生し、この酸の触媒作用によって露光部の溶解性が変化する機構を持つレジストである。従来、このような化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、*tert*-ブチルエステル基や*tert*-ブトキシカルボニル基でアルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を保護した樹脂(特公平2-27660号公報)、シリル基で同様に保護した樹脂(特公平3-44290号公報)、ケタール基で同様に保護した樹脂(特開平7-140666号公報)、アセタール基で同様に保護した樹脂(特開平2-161436号公報および特開平5-249682号公報)、(メタ)アクリル酸成分を含有する樹脂(特公平4-39665号公報)等を使用したレジストが知られている。

## 【0005】

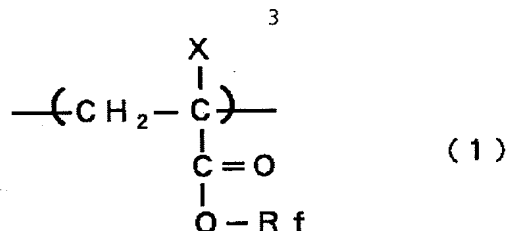
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の主鎖切断型、化学増幅型のいずれのレジストにおいても、解像度と感度は相反する関係にあり、サブクォーターミクロンのパターン加工を行うための解像度を得るには、感度が十分ではないなどの欠点があった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有する構造単位、および下記一般式(1)で示される構造単位を含む重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物である。

## 【0007】

## 【化4】



【0008】(ここでXはハロゲン元素またはシアノ基、Rfはフッ素を含有する炭素数1から20の有機基を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明について、以下に詳細に説明する。

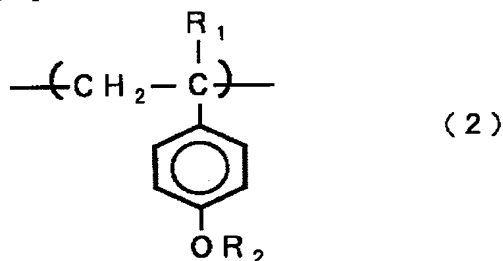
【0010】発明者らは高解像度でしかも高感度が得られる化学増幅型レジスト用ポリマーを検討した結果、特定のフッ素含有アクリル酸エステル系モノマー構造単位を含有するポリマーを用いることによって、高解像度、高感度が実現できることを見出した。このような重合体を用いることで、化学増幅機構に加え、効率的な主鎖切断によるパターン形成が可能となり、高感度で、高解像度のパターンを得ることができる。

【0011】本発明のポジ型感放射線性組成物には一般式(1)で示される構造単位を含む重合体を含有する。一般式(1)のXで示されるハロゲン元素としてはヨウ素、臭素、塩素、フッ素などが挙げられる。Rfで示される基の具体的な例としてはフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エチル基、ビス(トリフルオロメチル)メチル基、パーフルオロ-*t*-ブチル基等のフルオロアルキル基、4-フルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル基等のフルオロアリール基、フェニルビス(トリフルオロメチル)メチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエチル基、1-フェニル-1-トリフルオロメチルエチル基、4-トリフルオロメチルベンジル基、3-トリフルオロメチルベンジル基、2-トリフルオロメチルベンジル基等のフルオロアルキル基などを挙げることができる。

【0012】本発明で用いられる酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有する構造単位は特に限定されるものではないが、下記一般式(2)および/または(3)で表される構造単位が好ましく用いられる。

【0013】

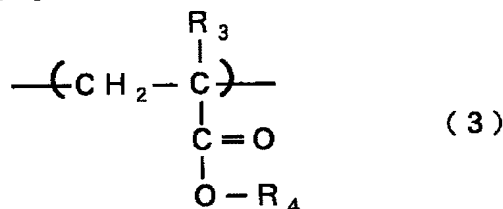
【化5】



10 【0014】(ここでR<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン元素、シアノ基を表し、R<sub>2</sub>は酸の作用によって脱離する基を表す。)

【0015】

【化6】



20 【0016】(ここでR<sub>3</sub>は炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン元素、シアノ基を表し、R<sub>4</sub>は酸の作用によって脱離する基を表す。)

一般式(2)のR<sub>1</sub>で示される炭素数1~4のアルキル基の具体的な例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基などを挙げることができる。ハロゲン元素の具体的な例としてはヨウ素、臭素、塩素、フッ素などが挙げられる。

【0017】一般式(2)のR<sub>2</sub>で示される基は酸の作用によって脱離する基であれば特に限定されないが、具体的な例としてはメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、プロベニル基、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニ

ルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-ブロボキシカルボニルエチル基、1-イソブロボキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロボキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジボイル基、ビペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブプロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキシドなどを挙げることができる。

【0018】一般式(3)のR<sub>3</sub>で示される基の具体的な例としては前述のR<sub>1</sub>と同様の基を挙げることができる。

【0019】一般式(3)のR<sub>4</sub>で示される基の具体的な例としては前述のR<sub>2</sub>と同様の基を挙げることができる。

【0020】本発明で用いられる重合体は酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有する構造単位、および一般式(1)で示される構造単位のみを含む重合体であっても良いが、化学増幅型レジストとしての特性を損なわない限り、他のモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー構造としてはアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチル

アクリレート、t-ブチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、メチルα-クロロアクリレート、エチルα-クロロアクリレート、ヒドロキシエチルα-クロロアクリレート、n-ブチルα-クロロアクリレート、メチルα-シアノアクリレート、エチルα-シアノアクリレート、ヒドロキシエチルα-シアノアクリレート、イソプロピルα-シアノアクリレート、n-ブチルα-シアノアクリレート、スチレン、p-ヒドロキシスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-ヒドロキシスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メタコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールなどを挙げることができる。

【0021】本発明で用いられる一般式(1)で示される構造単位を含む重合体の重量平均分子量はGPCで測定されるポリスチレン換算で4000~150000、より好ましくは5000~100000である。

【0022】本発明のポジ型感放射線性組成物には、放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤が含まれる。酸発生剤の具体的な例としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物などを挙げることができる。

【0023】オニウム塩の具体的な例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オキシニウム塩などを挙げることができる。好ましいオニウム塩としてはジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネートなどが挙げられる。

【0024】ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどを挙げることができる。

【0025】ジアゾケトン化合物の具体的な例として

10

20

30

40

50

は、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。好ましいジアゾケトン化合物は1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と2, 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとのエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとのエステルなどを挙げることができる。

【0026】ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トリエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0027】スルホン化合物の具体的な例としては、 $\beta$ -ケトスルホン化合物、 $\beta$ -スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましい化合物としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが挙げられる。

【0028】スルホン酸エステル化合物の例としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。スルホン酸化合物の具体的な例としてはベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどを挙げることができる。

【0029】スルホニミド化合物の具体的な例としてはN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファニルスルホニル

オキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド等を挙げることができる。

【0030】これらの酸発生剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。酸発生剤の添加量は通例ポリマーに対して0.01~50重量%であり、より

好ましくは0.1~15重量%である。0.01重量%より少ないとパターン形成が不可能となり、50重量%より多いと現像液との親和性が低下し、現像不良などが発生する。

【0031】本発明のポジ型感放射線性組成物には溶解抑制剤を添加することができる。溶解抑制剤は酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有し、組成物に添加されることによって、組成物のアルカリ溶解速度を低下させる効果を持ち、酸の作用でアルカリ可溶性となる基が分解することによって、組成物のアルカリ溶解速度が増大する作用を持つ化合物である。溶解抑制剤としてはたとえばフェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホキシ基などの酸性官能基を含有する化合物で、該酸性官能基の水素原子を酸脱離基で置換した化合物を用いることができる。ここで用いられる酸性官能基を有する化合物としてはヒドロキノン、カテコール、ビスフェノールA、ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸などを例として挙げることができる。酸脱離基としては前述の一般式(2)の $R_2$ として用いられる酸脱離基と同様の基を用いることができる。

【0032】本発明で用いられる溶解抑制剤として高分子化合物を用いることもできる。高分子の溶解抑制剤としては、ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基を有する重合体のヒドロキシ基、カルボキシル基の水素原子を前述の酸脱離基によって置換したものが用いられる。ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基を有する重合体の具体的な例としてはヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチルヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -クロロヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメ

トキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸などの重合性二重結合を持つ単量体の少なくとも1種の重合体や、ノボラック樹脂に代表される縮合系重合体などが挙げられる。酸脱離基としては前述の一般式(2)の $R_2$ として用いられる酸脱離基と同様の基を用いることができる。

【0033】溶解抑制剤は一般式(1)で示される構造単位を含む重合体100重量部に対して0~150重量部、好ましくは5~100重量部、より好ましくは5~50重量部である。

【0034】本発明のポジ型感放射線性組成物には必要に応じて、界面活性剤、増感剤、安定剤、消泡剤、酸拡散抑制剤などの添加剤を加えることもできる。

【0035】本発明のポジ型感放射線性組成物は上記の成分を溶媒に溶解することにより得られる。溶媒の使用量としては特に限定されないが、固形分が5~35重量%となるように調整される。好ましく用いられる溶媒としては酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、安息香酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、 $\beta$ -イソブチル酸

メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエステル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの非プロトン性極性溶媒から選ばれる溶媒、またはこれらの複合溶媒が挙げられる。

【0036】本発明のポジ型感放射線性組成物は被加工基板上に塗布、乾燥され、通例、0.2 $\mu$ m~2 $\mu$ mの膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いてパターン露光し、現像を行うことによって微細パターンを得ることができる。特に電子線、X線を用いたパターン露光の場合に効果が大きく、さらに電子線を用いた場合がより効果が顕著となる。

【0037】本発明の感放射線性組成物の現像は、公知の現像液を用いて行うことができる。例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウムを1種あるいは2種以上含む水溶液が挙げられる。

【0038】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0039】実施例1

2, 2, 2-トリフルオロエチル $\alpha$ -クロロアクリレートとp-(t-ブトキシカルボニルオキシ)- $\alpha$ -メチルスチレンをテトラヒドロフラン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、共重合体を得た。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1 $\mu$ mのフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5 $\mu$ mのレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱し

た後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。3.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.22  $\mu\text{m}$ のパターンが得られた。

#### 【0040】実施例2

2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル $\alpha$ -クロロアクリレートと $\alpha$ -ブチルメタクリレートをテトラヒドロフラン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、共重合体を得た。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。3.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.22  $\mu\text{m}$ のパターンが得られた。

#### 【0041】実施例3

2, 2, 2-トリフルオロエチル $\alpha$ -クロロアクリレートと $\alpha$ -ブチルアクリレートをテトラヒドロフラン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、共重合体を得た。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。5.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.25  $\mu\text{m}$ のパターンが得られた。

#### 【0042】実施例4

2, 2, 2-トリフルオロエチル $\alpha$ -シアノアクリレートと $p$ -( $\alpha$ -ブチルカルボニルオキシ)- $\alpha$ -メチルスチレンをトルエン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、共重合体を得た。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。4.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.22  $\mu\text{m}$ のパターンが得られた。

#### 【0043】実施例5

2, 2, 2-トリフルオロエチル $\alpha$ -ブromoアクリレート、 $p$ -( $\alpha$ -ブチルカルボニルオキシ)- $\alpha$ -シアノスチレン、およびテトラヒドロピラン $\alpha$ -クロロアクリレートをトルエン中でブチルリチウムを触媒として重合し、共重合体を得た。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。5.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.25  $\mu\text{m}$ のパターンが得られた。

#### 【0044】実施例6

1-トリフルオロメチル-1-フェニルエチル $\alpha$ -ブromoメタクリレートと1-エトキシエチル $\alpha$ -シアノアクリレートをトルエン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、共重合体を得た。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。4.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.25  $\mu\text{m}$ のパターンが得られた。

#### 【0045】実施例7

実施例1で得られた共重合体を用いて同様にレジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。このレジスト膜にKrFエキシマを用いて露光を行い、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。20mJ/ $\text{cm}^2$ の露光量で、0.25  $\mu\text{m}$ のパターンが得られた。

#### 【0046】比較例1

$p$ -ヒドロキシスチレンとメチル $\alpha$ -クロロアクリレートをジオキサン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、共重合体を得た。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエ



ハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。25μC/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.6μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

#### 【0047】比較例2

ト-ブチルメタクリレートをテトラヒドロフラン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、単独重合体を得た。得られた重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1μmのフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした\*

\*後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。9.5μC/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.5μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性組成物は、上述のように酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有する構造単位と特定のフッ素含有アクリル酸エステル系モノマー構造単位とを含有する重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有するポジ型感放射線性組成物を用いることによって、高解像度でかつ高感度の組成物を得ることが可能となった。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成12年4月19日(2000.4.19)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】本発明のポジ型感放射線性組成物は被加工基板上に塗布、乾燥され、通例、0.2μm~2μmの膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線等の放射線を用いてパターン露光し、現像を行うことによって微細パターンを得ることができる。特に電子線、X線を用いたパターン露光の場合に効果が大きく、さらに電子線を用いた場合がより効果が顕著となる。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】比較例2

※

※ト-ブチルメタクリレートをテトラヒドロフラン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、単独重合体を得た。得られた重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1μmのフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.5μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。9.5μC/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.5μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

#### 比較例3

比較例1と同様に膜厚0.5μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に実施例7と同様にKrFエキシマを用いて露光を行い、加熱、現像した。500mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.5μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード(参考)

C08L 33/16

C08L 33/16

33/22

33/22

G03F 7/033

G03F 7/033

H01L 21/027

H01L 21/30

502R

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AB20 AC01  
AC05 AC06 AD03 BE00 BE10  
BF08 BF09 CB14 CB17 CB41  
FA17  
4J002 BC11W BC12W BG03W BG04W  
BG05W BG07W BG08W BG08X  
BG11W BG11X BH01W BH02W  
EB116 EB126 EN136 EQ016  
EU186 EV216 EV246 EV266  
EV296 EZ006 FD200 FD206  
GP03 GQ05  
4J100 AB03P AB07P AC07P AC11P  
AC53P AE83P AK31Q AL03Q  
AL04Q AL08Q AL16Q AL26P  
AL26Q AL74P AL74Q AL75Q  
AL91Q AL92P AM01Q AM03P  
AM03Q BA04P BA04Q BA05Q  
BA06Q BA10P BA12Q BA14P  
BA14Q BA15P BA15Q BA16P  
BA16Q BA20P BA20Q BA22P  
BA41P BA41Q BA53P BA53Q  
BA55P BA58Q BA72Q BA76P  
BB03P BB03Q BB07P BB17P  
BB18P BC02P BC02Q BC03P  
BC03Q BC04P BC04Q BC23P  
BC23Q BC43P BC43Q BC49P  
BC49Q BC53P BC53Q BC83P  
BC83Q CA01 CA04 DA39  
JA37 JA38 JA46

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】 第 6 部門第 2 区分  
 【発行日】 平成 18 年 5 月 25 日 (2006.5.25)

【公開番号】 特開 2000-298345 (P2000-298345A)

【公開日】 平成 12 年 10 月 24 日 (2000.10.24)

【出願番号】 特願平 11-106856

【国際特許分類】

G 0 3 F	7/039	(2006.01)
C 0 8 F	12/22	(2006.01)
C 0 8 F	20/22	(2006.01)
C 0 8 F	20/50	(2006.01)
C 0 8 L	25/18	(2006.01)
C 0 8 L	33/16	(2006.01)
C 0 8 L	33/22	(2006.01)
G 0 3 F	7/033	(2006.01)
H 0 1 L	21/027	(2006.01)

【F I】

G 0 3 F	7/039	6 0 1
C 0 8 F	12/22	
C 0 8 F	20/22	
C 0 8 F	20/50	
C 0 8 L	25/18	
C 0 8 L	33/16	
C 0 8 L	33/22	
G 0 3 F	7/033	
H 0 1 L	21/30	5 0 2 R

【手続補正書】

【提出日】 平成 18 年 3 月 30 日 (2006.3.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 3 6】

本発明のポジ型感放射線性組成物は被加工基板上に塗布、乾燥され、通例、 $0.2\ \mu\text{m}$  ~  $2\ \mu\text{m}$  の膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に、紫外線、遠紫外線、電子線、X 線等の放射線を用いてパターン露光し、現像を行うことによって微細パターンを得ることができる。特に電子線、X 線を用いたパターン露光の場合に効果が大きく、さらに電子線を用いた場合がより効果が顕著となる。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 4 7】

比較例 2

ト-ブチルメタクリレートをテトラヒドロフラン中でアゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、単独重合体を得た。得られた重合体 3 g、トリフェニルスルホニウムト

リフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、 $0.1\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、 $90^{\circ}\text{C}$ で2分間加熱し、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、 $90^{\circ}\text{C}$ 、3分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。 $9.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、 $0.5\mu\text{m}$ のパターンが得られたに過ぎなかった。